

Pulsed laser deposition of YBCO thin films using modified melt-textured grown targets

Modified melt-textured growth 법으로 제작한 타겟을 사용한 YBCO 박막의 펄스레이저 증착

Chang-Hoon Kim, In-Tae Kim*, Kug-Sun Hong**, Young-Hwan Kim,
Sang-Sam Choi and Taek-Sang Hahn

김창훈, 김인태*, 홍국선**, 김영환, 최상삼, 한택상

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-650, Korea, Superconductivity Research
Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

**Seoul National University

서울특별시 청량리우체국 사서함 131호, 한국과학기술연구원, 초전도연구팀

*한국과학기술연구원, 세라믹스연구부

**서울대학교

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) thin films were deposited by pulsed laser deposition using differently prepared targets: One was a conventionally solid-state sintered (SSS) target and the other was a modified melt-textured grown (MTG) target. Compared with SSS targets, MTG targets showed a well-connected microstructure consisting of much larger grains and the surface was less roughened with the cumulative laser incidence. YBCO films deposited from MTG targets showed a denser and smoother surface of the basal film than the case of SSS targets. The investigations of *a*-axis outgrowths in the films indicated that the deposition using MTG targets would result in a more homogeneous and stable film growth as compared to the SSS targets. Also, TEM analysis revealed that the film deposited from MTG targets had a less granular microstructure that would reduce weak-link effects in the film.

1. 서론

펄스레이저 증착 (PLD)법은 고온초전도 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 박막 증착에 널리 사용되는 증착법으로서, 레이저 에너지밀도[1], 기판온도[2], 산소압력[3]과 같은 주요 증착변수에 대해서는 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 박막 증착입자의 근원이 되는 타겟에 대해서는 단지 박막 표면에 존재하는 boulder 입자의 분포에 대해서만 몇몇 연구가 보고되어 있을 뿐[4,5], 실제 성장되

는 박막의 미세구조에 미치는 영향에 대해서는 별로 연구되어 있지 않다.

현재 대부분의 PLD 박막 증착에서는 소결체 타겟을 사용하고 있다. 일반적으로 타겟의 표면 품질-조성의 균일성, 표면 평활도, 균열 등의 결함은 타겟으로부터 방출되는 기상입자들의 균일성과 quality에 영향을 미친다고 알려져 있다[6]. 따라서 타겟의 미세구조의 개선은 이러한 기상입자들로 이루어지는 박막의 미세구조를 향상시킬 것으로 생각된다. YBCO 세라믹의 미세구조를 개선하기 위한 여러 가지 방법 중에서 modified

melt-textured growth 법은 입자의 크기를 증가시키고 정렬된 미세구조를 이루어 입계의 면적을 줄이고 입자 간 연결을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다[7].

본 실험에서는 고상소결 (SSS)법과 modified melt-textured growth (MTG)법으로 YBCO 타겟을 제조한 후, 각각의 타겟을 사용하여 PLD 법으로 박막을 증착하였다. 이후 각각의 타겟과 박막의 미세구조를 분석하여 제조방법을 달리한 타겟이 박막의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

각각의 타겟 제조방법은 다음과 같다. SSS 법은 통상적인 mixed oxide 법을 사용하였는데, Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 조성비에 맞게 칭량하고 불-밀링한 후, 880 °C에서 12 시간씩 3번 하소하였다. 하소된 분말을 직경 1 인치 디스크로 가압성형한 후 920 °C에서 6 시간 소결하였다. 소결이 끝난 후 타겟의 산소함량을 높여주기 위해 500 °C에서 10 시간 동안 산소분위기에서 열처리하였다. MTG 법은 칭량, 밀링, 하소, 성형까지는 SSS 법과 동일하게 하였고, 성형된 시편을 1060 °C까지 가열하여 부분적으로 액상을 형성시킨 후 1010 °C까지 급냉한 후 910 °C까지 서냉하여 YBCO 입자의 성장을 도모하였다. MTG 법에서도 SSS 법과 마찬가지로 산소열처리를 하였다.

YBCO 박막은 248 nm 파장의 KrF 엑시머 레이저 (Lambda Physik Compex 205)를 사용하여 (100) $LaAlO_3$ 단결정 기판 위에 증착하였다. 서로 다른 방법으로 제조된 타겟은 입사 레이저빔에 대해 다른 양상의 반응을 나타낼 것으로 기대되고, 이는 결국 타겟에서 방출되는 입자로 이루어지는 박막에 영향을 미치게 된다. 본 실험에서는 기판온도를 760 °C, 산소압력을 100 mTorr로 고정시키고, 입사 레이저빔의 에너지밀도를 1~4 J/cm²로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 500 Torr의 산소압력, 500 °C에서 1 시간 동안 in-situ로 열처리하였다.

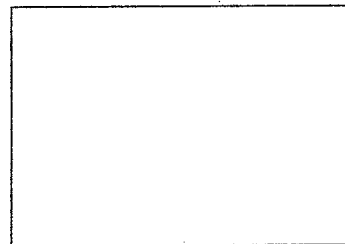
타겟과 박막의 표면형상은 field emission SEM (Hitachi S-4200)으로 분석하였고, 박막의 미세구조는 TEM으로 관찰하였는데, JEOL JEM-200CX와 Philips CM20으로 각각 가속전압 160 kV와

200 kV에서 분석하였다.

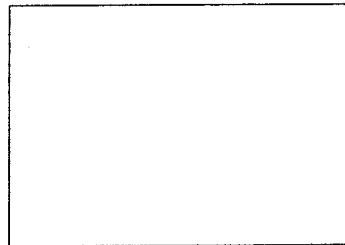
3. 결과 및 고찰

3-1. 타겟의 미세구조

각 타겟의 표면형상을 그림 1에 나타내었다. MTG 법으로 제조한 세라믹에서는 각각의 입자가 액상으로부터 고화되면서 서로 정렬하여 성장하기 때문에 입자의 크기가 소결체보다 훨씬 크고 더 치밀하게 연결되어 있다고 알려져 있는데, 그림에서 보는 바와 같이 SSS 타겟은 거칠고 porous한 표면을 갖고 수 μm 의 입자들로 이루어져 있는 반면, MTG 타겟은 수십~수백 μm 의 큰 입자들로 이루어져 있고 SSS 타겟보다 더 치밀한 구조를 갖고 있다.



(a)

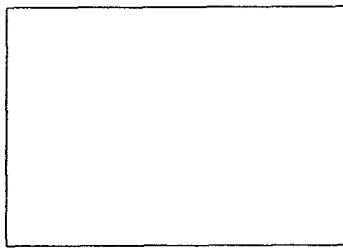


(b)

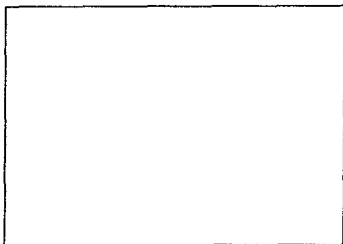
그림 1. 각 타겟의 표면형상에 대한 SEM 사진; (a) SSS 타겟, (b) MTG 타겟.

PLD 법에 의한 박막 증착에서는 증착이 진행됨에 따라, 즉 타겟의 동일한 지점에 입사하는 레이저빔이 축적됨에 따라 타겟의 표면이 변형을 일으키게 된다. 보통 cone 구조라고 부르는 표면 구조가 생성됨에 따라 실제 타겟에 입사되는 유효 에너지밀도는 감소하고, 이 값이 임계 에너지밀도보다 작아지면 nonstoichiometric한 증착이 일어나게 된다[8,9]. 그리고, 레이저빔의 입사 영

역 내에 존재하는 타겟 표면의 불균일성은 ablation의 차이를 유발하여 거친 표면구조를 형성하게 된다[10]. 보통 소결체 타겟은 거칠고 grainy한 표면형상을 갖고 있고 내부 기공 등이 존재하는데, 레이저빔이 입사되면 상대적으로 약한 결합을 하고 있는 입계 부분이 더 쉽게 식각될 수 있다. 따라서 그림 1에 나타낸 타겟의 미세구조로부터 동일한 에너지밀도의 레이저빔에 대해 소결체보다는 MTG 타겟의 surface roughening이 덜 일어날 것으로 예상되는데, 2 J/cm^2 의 에너지밀도를 갖는 레이저 펄스를 6600회 입사시킨 후의 타겟의 표면을 그림 2에서 비교하였다. MTG 타겟이 SSS 타겟보다 표면변화가 덜 일어났음을 알 수 있는데, 이에 따라 타겟으로부터 방출되는 입자들의 조성변화가 덜하고, 공간적인 분포도 더 좋아질 것으로 생각된다.



(a)



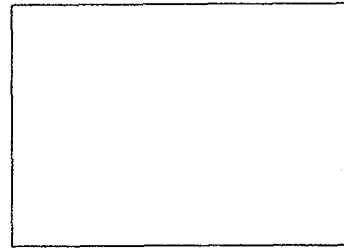
(b)

그림 2. 2 J/cm^2 의 레이저 펄스를 6600회 입사시킨 타겟의 표면형상에 대한 SEM 사진; (a) SSS 타겟, (b) MTG 타겟.

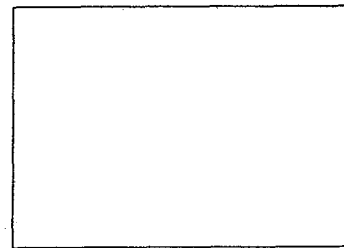
3-2. 박막의 미세구조

박막의 표면형상을 SEM으로 관찰한 결과, SSS 타겟으로부터 증착한 박막은 정방형의 표면입자들로 덮힌 거친 표면을 갖고 있고, MTG 타겟으로부터 증착한 박막은 SSS 타겟의 경우에 비해

이러한 표면입자의 밀도가 적고, 기지상 박막의 표면이 더 치밀하고 평탄함을 확인할 수 있었다. 3 J/cm^2 에서 증착한 박막의 표면형상을 그림 3에 나타내었다.



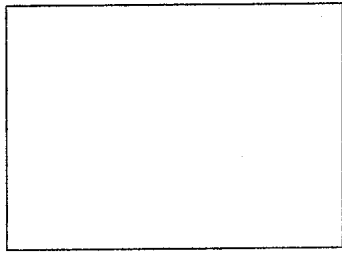
(a)



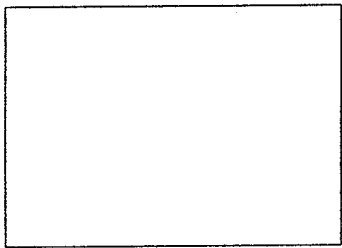
(b)

그림 3. 3 J/cm^2 에서 증착한 박막의 표면형상에 대한 SEM 사진; (a) SSS 타겟, (b) MTG 타겟.

박막의 표면입자와 기지상에 대한 좀더 자세한 미세구조의 관찰을 위해 단면 TEM 분석을 하였다. 4 J/cm^2 에서 증착한 박막의 단면 TEM 이미지를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 각 박막의 표면에서 관찰되는 정방형 입자가 증착 도중 기지상 내에 생성되어 박막과 함께 성장해 나감을 알 수 있다. 그림 4(a)의 'b'와 (b)의 'b', 'c'로 표시되어 있는 표면입자에 대한 회절 패턴의 분석으로부터 이들 표면입자는 a -축 outgrowth임을 확인하였다. MTG 박막에서는 기판과의 계면으로부터 약 500 \AA 정도에서부터 a -축 outgrowth가 생성되는 반면, SSS 박막에서는 약 110 \AA 정도의 비교적 박막성장 초기부터 성장하기 시작하여 MTG 박막의 경우보다 더 큰 크기를 갖게 됨을 관찰할 수 있었다. 또한 그림으로부터 SSS 박막 내에서 a -축 outgrowth의 성장시점은 공간적으로 균일하지 않음을 알 수 있다.



(a)

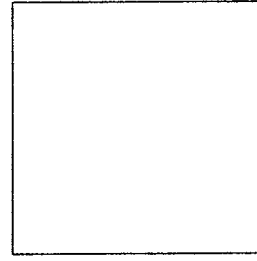


(b)

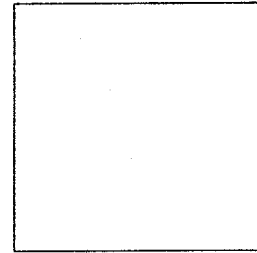
그림 4. 4 J/cm²에서 증착한 박막의 단면 TEM 사진; (a) SSS 타겟, (b) MTG 타겟.

YBCO는 층상구조를 갖기 때문에, *c*-축 배향 박막은 선단성장기구에 의해 성장하는데, 박막 성장시 발생하는 Y과 Ba 이온의 잘못된 정렬이나 구조적인 불안정성은 *a*-축 outgrowth의 생성을 유발한다고 알려져 있다 [11]. 따라서 박막 내에 존재하는 *a*-축 outgrowth의 분포로부터 SSS 타겟의 경우가 비교적 박막 성장의 초기부터 불안정한 요인이 발생하게 되고, 박막 전체에 걸쳐 이러한 결함이 random하게 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 이는 곧 MTG 타겟으로부터 증착하는 경우가 SSS 타겟에 비해 박막성장의 균일성과 안정성을 향상시키게 됨을 의미하는 것으로 생각된다.

SSS 박막과 MTG 박막은 TEM 분석에서 이미 지뿐만 아니라 회절패턴에서도 차이를 나타내었는데, 그림 4(a)와 (b)에서 'a'로 표시된 기지상과 기판과의 계면 영역에 대한 회절패턴을 그림 5에 나타내었다. SSS 박막의 경우 박막과 기판의 회절점이 분리되어 있는 반면, MTG 박막의 경우에는 회절점의 분리는 관찰되지 않고 투과빔을 축으로 한 박막 회절점의 미세한 회전이 관찰된다.



(a)



(b)

그림 5. 4 J/cm²에서 증착한 박막의 기지상/계면에 대한 SAD 패턴; (a) SSS 타겟 - s는 기판, f는 박막의 회절점을 나타냄, (b) MTG 타겟 - 화살표는 박막 회절점의 회전을 가리킴.

문헌에 따르면, 격자불일치가 큰 기판 위에 증착된 박막은 특정한 misorientation 각을 갖는 subgrain으로 이루어진 모자이크 구조를 갖는다고 보고되어 있는데 [12,13], 이 경우 박막 내의 subgrain들은 기판에 incoherent한 bulk에서의 격자상수를 유지하기 때문에 회절패턴 상에서 기판과 박막의 회절점은 구별된다. 한편, YBCO 박막 성장에서 기판 위에 epitaxial한 핵들이 생성되어 계속되는 성장과 함께 합쳐되는 경우, 박막 전체에 걸쳐 wavy한 *c*-면이 형성되고, 이는 회절패턴에서 (00*l*) 회절점의 회전을 일으킨다고 보고되어 있다 [14,15]. 따라서 그림 5의 회절패턴으로부터 SSS 박막의 미세구조는 MTG 박막에 비해 granularity가 더 뚜렷할 것으로 생각된다.

4. 결론

고상소결 (SSS)법과 modified melt-textured growth (MTG)법으로 YBCO 타겟을 제작하였고,

각각의 타겟을 사용하여 PLD 법으로 박막을 증착하였다. MTG 타겟은 SSS 타겟에 비해 훨씬 크고 치밀하게 연결된 입자들로 이루어진 미세구조를 나타내었고, 동일한 에너지밀도의 레이저빔 입사에 대해 표면구조의 변화가 적었다. 따라서 MTG 타겟으로부터 방출되는 기상입자들의 조성적, 공간적 분포가 더 균일할 것으로 생각된다. MTG 타겟으로부터 증착한 박막의 기지상은 SSS 타겟으로부터 증착한 박막에 비해 더 평탄하고 치밀한 표면형상을 나타내었다. 또한 박막 내에 생성된 a -축 outgrowth의 분포로부터 MTG 타겟으로부터 증착하는 경우 더 균일하고 안정한 박막 성장이 이루어짐을 알 수 있었다. 박막 내의 기지상과 기판과의 계면에 대한 TEM 회절패턴 분석으로부터 SSS 타겟으로부터 증착한 박막이 MTG 타겟의 경우에 비해 더 뚜렷한 granularity를 나타냄을 확인하였는데, 이에 따라 MTG 박막에서는 weak link 효과가 줄어들 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] T.P.O'Brien, J.F.Lawler, J.G.Lunney and W.J.Blau, Mater. Sci. Eng., B13, 9 (1992).
- [2] B.L.Low, S.Y.Xu, C.K.Ong, X.B.Wang and Z.X.Shou, Supercond. Sci. Technol., 10, 41 (1997).
- [3] T.Hase, H.Izumi, K.Ohata, K.Suzuki, T.Morishita and S.Tanaka, J. Appl. Phys., 68, 374 (1990).
- [4] R.K.Singh and J.Narayan, J. Appl. Phys., 67, 3785 (1990).
- [5] R.K.Singh, D.Bhattacharya and J.Narayan, Appl. Phys. Lett., 57, 2022 (1990).
- [6] V.A.Mal'tsev, Yu.S.Sokolov, A.V.Kulikovsky, M.D.Waterworth and A.O.Komarov, Optics & Laser Tech., 26, 115 (1994).
- [7] H.Hojaji, K.A.Michael, A.Barkatt, A.N.Thorpe, M.F.Ware, I.G.Talmy, D.A.Haught and S.Alterescu, J. Mater. Res., 4, 28 (1989).
- [8] M.Mukaida, S.Miyazawa and T.Konaka, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 17, 345 (1994).
- [9] R.Tomov, V.Tsaneva, V.Tsanev and D.Ouzounov, J. Low Temp. Phys., 105, 1307 (1996).
- [10] R.K.Singh and J.M.Fitz-Gerald, Nucl. Instr. Methods, B 121, 363 (1997).
- [11] R.Ramesh, C.C.Chang, T.S.Ravi, D.M.Hwang, A.Inam, X.X.Xi, Q.Li, X.D.Wu and T.Venkatesan, Appl. Phys. Lett., 57, 1064 (1990).
- [12] R.Ramesh, D.Hwang, T.S.Ravi, A.Inam, J.B.Barner, L.Nazar, S.W.Chan, C.Y.Chen, B.Dutta, T.Venkatesan and X.D.Wu, Appl. Phys. Lett., 56, 2243 (1990).
- [13] R.Ramesh, D.M.Hwang, J.B.Barner, L.Nazar, T.S.Ravi, A.Inam, B.Dutta, X.D.Wu and T.Venkatesan, J. Mater. Res., 5, 704 (1990).
- [14] D.M.Hwang, T.Venkatesan, C.C.Chang, L.Nazar, X.D.Wu, A.Inam and M.S.Hegde, Appl. Phys. Lett., 54, 1702 (1989).
- [15] B.G.Hyde, J.G.Thompson, R.L.Withers, J.G.FitzGerald, A.M.Stewart, D.J.M.Bevan, J.S.Anderson, J.Bitmead and M.S.Paterson, Nature 327, 402 (1987).